



TITLE:

非晶性高分子のエンタルピー緩和と記憶効果(Digest_要約)

AUTHOR(S):

阪辻, 和希

CITATION:

阪辻, 和希. 非晶性高分子のエンタルピー緩和と記憶効果. 京都大学, 2014, 博士(人間・環境学)

ISSUE DATE:

2014-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18360>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

学位論文要約

はじめに

非晶性高分子などのガラス形成物質を液体状態から冷却していくと、結晶化できずに過冷却状態を経て、液体状態が凍結したガラス状態へと転移する。このような転移をガラス転移といい、ガラス転移が起こる温度をガラス転移温度 (T_g)、 T_g 以下の状態をガラス状態という。

ガラス状態は非平衡状態であり、 T_g より低い温度で、エンタルピー H 、エントロピー S 、体積 V などの熱力学的変数が平衡状態へ向けて減少していく遅い緩和が観測される。この遅い緩和は物理エイジング (physical aging) と呼ばれ、この緩和を熱膨張係数測定で観測したのが体積緩和、比熱の変化として熱測定で観測したのがエンタルピー緩和である。この緩和は履歴依存性を示すことが知られており、記憶効果と呼ばれている。

本研究では、この記憶効果の一例としてエンタルピー緩和をとりあげる。エンタルピー緩和の特徴は、ガラス形成物質を液体状態からガラス状態まで冷却した後の加熱過程において、ガラス転移領域高温側に観測される比熱の極大である。このように、ガラス転移領域高温側に比熱の極大が観測される現象は非晶性高分子全般に共通のものだが、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリ塩化ビニル (PVC) などは、ある条件、例えば低温でアニールした後、ガラス状態から加熱していくと、ガラス転移領域高温側の極大に加えて低温側にも比熱の極大が観測される。これは、PMMA や PVC に特徴的な現象である。エンタルピー緩和において、比熱の極大の大きさや位置、数などは試料の履歴に依存する。

これまでに、エンタルピー緩和を記述するモデルとして、Tool-Narayanaswamy-Moynihan モデルや Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos モデル、Gómez-Monleón モデルなどが提案され、実験結果を定性的、定量的に再現すると報告されている。しかしながら、これらのモデルを用いた解析は、物理的意味が不明瞭なパラメータを導入したパラメータフィッティングで、履歴に依存した比熱の極大の変化がどのような要因によって起こるのか、物質によるエンタルピー緩和の違いは何が原因となって生じるのかなど、エンタルピー緩和の機構については言及されてこなかった。

そこで、本研究では、パラメータフィッティングではなく、物理的意味が明瞭なパラメータのみを用いた計算によってエンタルピー緩和を再現することを試みる。パラメータの数を減らし、パラメータの物理的意味を明瞭にするため、計算に必要なパラメータを熱測定によって求める。次に、エンタルピー緩和における温度履歴の効果を調べるために、試料に種々の温度履歴を与えて、比熱を測定する。線形の粘弾性のモデルをエンタルピー緩和に応用して、ある履歴下でのエントロピーの変化を記述し、実験と同じ温度履歴を与えて比熱を計算する。実験結果と計算結果を比較し、モデルの妥当性と限界について考察した後、エンタルピー緩和におけるアニールの効果とその機構、物質の違いによるエンタルピー緩和の違い

いを生じさせる要因について考察する。

実験

試料と装置

本研究では、アタクチックポリスチレン (PS)、アタクチックポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリ塩化ビニル (PVC) の 3 種類のポリマーを用いた。用いた実験装置は示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter、以下 DSC)、DSC-60(島津製作所) である。

温度変調測定

計算に必要なパラメータを求める実験として温度変調測定を行った。 T_g よりじゅうぶん高い平衡状態の温度 T^{lq} から温度 T_0 まで冷却し、 T_0 を中心に振幅 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、周期 P で温度を正弦的に変化させた。全ての周期について測定が終わった後、 T_g よりじゅうぶん低温の T^{gl} まで冷却し、 T_{end} まで加熱した。

エンタルピー緩和の温度履歴依存性

試料の履歴がエンタルピー緩和にどのように影響するかを調べるために、(1) 冷却速度依存性を調べる実験と (2) アニール条件依存性を調べる実験を行った。ただし、前者はポリスチレンに対してのみ行った。

1. 速度冷却実験

$T^{lq} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ から冷却速度 $\dot{T}_c = 0.1 \sim 30\text{ K/min}$ で $T^{gl} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却した後、 $T_{\text{end}} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで $\dot{T}_h = 10\text{ K/min}$ で加熱した。

2. アニール実験

$T^{lq} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PS、PMMA)、 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PVC) から 10 K/min で温度 $T_a = 50 \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、 $t_a = 1 \sim 10^4\text{ min}$ の時間アニールした後、 $T^{gl} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PS、PMMA)、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PVC) まで冷却し、 10 K/min で $T_{\text{end}} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PS、PMMA)、 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PVC) まで再加熱した。

ポリスチレンのエンタルピー緩和

エンタルピー緩和における熱履歴の効果を調べるのに、まずは典型的な非晶性高分子で、典型的なエンタルピー緩和の比熱の極大を示す、ポリスチレンを試料として用いた。

温度変調測定を行い、液体の比熱とガラスの比熱の温度依存性、緩和時間の温度依存性および、緩和パラメータ (KWW 関数の指数 β) を求めた。速度冷却実験とアニール実験を行い、低温のガラス状態における平衡からのエントロピーのずれ $\delta S(T_{\text{low}})$ 、比熱の極大値 $C_{p\text{max}}$ 、極大温度 T_{max} の熱履歴 (冷却速度、アニール条件) 依存性を調べ、次のような結果

を得た。

(PSR1) $T_{\text{low}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ における $\delta S(T_{\text{low}})$ は、 \dot{T}_c の減少に伴い、また、 t_a の増加に伴い減少する。

(PSR2) 昇温過程における $C_{p\text{max}}$ は、 \dot{T}_c に伴い減少し、 $T_a < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ においては t_{max} の増加に伴い増加する。 $95 \leq T_a \leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ においては、 $C_{p\text{max}}$ は t_a の増加に伴いある値に漸近する。

(PSR3) T_{max} は、 t_a の増加に伴い初め減少し、 $t_{a\text{min}}$ において極小値を経た後増加し ($T_a < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ある値に漸近する ($95 \leq T_a \leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)。 \dot{T}_c の減少に伴う T_{max} の変化は、定性的には、 t_a の増加に伴う変化に対応する。

線形のレオロジーを拡張したモデルをエンタルピー緩和に応用し、緩和関数は KWW 関数を、緩和時間は配置エントロピー S_c で決まると仮定した。(計算 1) 平衡の緩和時間を用いた計算、(計算 2) 非平衡性を考慮した計算 (緩和時間がアニール中に長くなる考慮した計算)、(計算 3) 非平衡性にプラスして、ガラスの比熱への余剰比熱の寄与 (自由エネルギーランドスケープ理論) を考慮した計算、の 3 種類の計算を行った。

平衡の緩和時間を用いた計算 (計算 1) では、実験結果 (PSR1)、(PSR2) は再現できたが、(PSR3) については、 T_{max} は t_a の増加に伴い減少するのみで、 T_{max} が増加する傾向は再現できなかった。非平衡性を考慮した計算 (計算 2) では、実験結果 (PSR3) について、 t_a に伴う T_{max} の増加は再現できたが、 $C_{p\text{max}}$ と T_{max} は実験結果に比べて非常に大きく、定量的な一致は得られなかった。非平衡性にプラスして、余剰比熱の寄与を考慮した計算では、実験結果との一致が改善され、実験結果 (PSR1) – (PSR3) を定性的に再現できた。 $t_a \leq 10^2\text{ min}$ と、 $\dot{T}_c \geq 1\text{ K/min}$ については定量的にも再現できた。しかしながら、 $t_a > 10^2\text{ min}$ と $\dot{T}_c < 1\text{ K/min}$ については、定量的な一致は得られなかった。

計算結果に基づいた考察により、次のことがわかった。アニールによって生じる効果は 2 つあり、ひとつは単純な緩和によるエントロピーの減衰、もうひとつはアニール中に緩和時間が長くなる効果である。前者は、緩和時間の増加が小さいアニール初期において支配的な効果で、後者は緩和時間がべき的な増加を示すアニール後期において支配的な効果である。これらの効果は、実験的にはアニール後の昇温過程における T_{max} が、 t_a の短いところで減少し、 t_a の長いところで増加するといった、 T_{max} の変化として観測される。すなわち、前者の効果は T_{max} を減少させ、後者の効果は T_{max} を増加させる。

PMMA のエンタルピー緩和

エンタルピー緩和において、比熱の極大が 2 つ現れる物質の代表として、PMMA を試料として用い、2 つの比熱の極大に対するアニール効果について調べた。

ポリスチレンと同様の温度変調測定を行い、液体の比熱とガラスの比熱の温度依存性、緩和時間の温度依存性および、緩和パラメータ (KWW 関数の指数 β) を求めた。アニール実験を行い、比熱の極大値 $C_{p\text{max}}$ 、極大温度 T_{max} のアニール条件依存性を調べ、次のような

結果を得た。

アニール温度依存性

(PMR1) ある t_a に対して、あるアニール温度 $T_a^{\text{low}}(t_a)$ 、 $T_a^{\text{up}}(t_a)$ が存在し、 $T_a^{\text{low}} \leq T_a \leq T_a^{\text{up}}$ では、比熱の極大が 2 つ観測され、低温側の比熱の極大値 $C_{p\text{max}}^{\text{L}}$ と極大温度 $T_{\text{max}}^{\text{L}}$ は T_a の増加に伴い増加し、一方、高温側の比熱の極大値 $C_{p\text{max}}^{\text{H}}$ と極大温度 $T_{\text{max}}^{\text{H}}$ は、 T_a が変化しても変化しなかった。

(PMR2) $T_a^{\text{up}} < T_a$ では、比熱の極大は 1 つのみ観測され、 T_a の増加に伴い、 $C_{p\text{max}}$ は T_a は初め増加した後減少し、 T_{max} は $T_a \leq 105\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲内では、増加した後一定になった。

アニール時間依存性

実験結果は大きく分けて 2 つの場合に分類された。

1. 比熱の極大が 1 つのみ観測される場合

(PMR3) 比熱の極大値 $C_{p\text{max}}$ は t_a の増加に伴い増加する。

(PMR4) 比熱の極大温度 T_{max} は t_a の増加に伴い初め減少した後増加する。

2. 比熱の極大が 2 つ観測される場合

(PMR5) 低温側の比熱の極大値 $C_{p\text{max}}^{\text{L}}$ と極大温度 $T_{\text{max}}^{\text{L}}$ は、 t_a の増加に伴い増加するが、一方、高温側の比熱の極大値 $C_{p\text{max}}^{\text{H}}$ と極大温度 $T_{\text{max}}^{\text{H}}$ は、 t_a が変化してもほとんど変化しない。

ポリスチレンと同様の計算 (計算 1～計算 3) を行った。

計算 1 平衡の緩和時間のみを考慮した計算

アニール温度依存性

- 実験結果 (PMR1)、(PMR2) を定性的には再現した。
- 比熱の極大が 2 つ現れるアニール温度の範囲、 $T_a^{\text{low}} \leq T_a \leq T_a^{\text{up}}$ は、実験に比べて狭かった。

アニール時間依存性

1. 比熱の極大が 1 つのみ観測される場合
 - 実験結果 (PMR3) は再現できたが、(PMR4) は再現できなかった。
2. 比熱の極大が 2 つ観測される場合
 - 実験結果 (PMR5) を定性的には再現できた。

計算 2 非平衡性を考慮した計算

アニール温度依存性

- 実験結果 (PMR1)、(PMR2) を定性的には再現した。
- 比熱の極大が 2 つ現れるアニール温度の上限 T_a^{up} が、実験結果に比べて低

く、また、 $C_{p\max}$ は実験結果に比べて大きく、定量的な一致はじゅうぶんではなかった。

アニール時間依存性

1. 比熱の極大が 1 つのみ観測される場合

- 実験結果 (PMR3) と (PMR4) を定性的に再現した。

2. 比熱の極大が 2 つ観測される場合

- 実験結果 (PMR5) を定性的には再現できたが、計算値の $C_{p\max}$ は実験結果に比べて大きく、定量的な一致はじゅうぶんではなかった。

計算 3 非平衡性に加え、FEL 理論に基づく余剰比熱を考慮した計算

実験結果 (PMR1) ~ (PMR5) を定性的に再現し、定量的な一致も得られた。

比熱の極大が 1 つのみの時の考察は、ポリスチレンですで行ったので、PMMA については、比熱の極大が 2 つ現れる場合に注目して考察を行った。計算 1 を用いた考察により、次のことがわかった。(1) 比熱の極大が 2 つ現れるのは、アニール中の緩和時間の増加とは無関係で、単純な緩和によって生じる。(2) 比熱の極大が 2 つ現れる条件は、 T_a が T_g に比べてじゅうぶん低く、かつ、アニール中の緩和量が適当な範囲にあるときで、これには緩和時間の分布の幅が大きく関係しており、緩和時間の分布が広いほど極大が 2 つ現れやすいということがわかった。

ポリ塩化ビニルのエンタルピー緩和

PMMA に対して行った考察をより確かなものにするため、PMMA と同様に比熱の極大が 2 つ現れる物質として PVC を試料として用い、PMMA との違いと共通点に着目して、エンタルピー緩和に対するアニール効果について調べた。

ポリスチレンや PMMA と同様の温度変調測定を行い、液体の比熱とガラスの比熱の温度依存性、緩和時間の温度依存性および、緩和パラメータ (KWW 関数の指数 β) を求めた。アニール実験を行い、比熱の極大値 $C_{p\max}$ 、極大温度 T_{\max} のアニール条件依存性を調べ、定性的には PMMA と同様のアニール条件依存性を示すことがわかった。PMMA との違いは、PVC の低温側の比熱の極大は PMMA ほど顕著には現れず、比熱の極大が 2 つ現れる実験条件の範囲も PMMA に比べて狭かった点である。

ポリスチレンや PMMA と同様の計算 (計算 1~ 計算 3) を行った。PVC の計算結果は、定性的には PMMA と同様であった。PMMA との違いは、極大が 2 つ現れる T_a や t_a の範

図が PVC のほうが狭く、低温側の比熱の極大は、PMMA のように鋭いピークとなって顕著に現れるということとはなかった。この点は実験結果でも同じであり、計算によって PVC の特徴が再現されていると言える。

実験と計算結果より次のことがわかった。PMMA についての考察で、2 つの極大は緩和時間の分布が広いほど現れやすいということを示した。このことより、PVC がポリスチレンとは異なって極大が 2 つ現れるが、PMMA ほど顕著な低温側の極大を示さない原因は、緩和時間の分布がポリスチレンよりも広く、しかし、PMMA よりも狭いためだと考えられる。温度変調測定より求めた PVC の KWW 関数の指数 β の値もポリスチレンと PMMA の間の値であり、この考察を裏付けている。

3 ポリマーの比較

ポリスチレン、PMMA、PVC の 3 つの物質について、個々に得られた実験結果と計算結果をまとめ、比較し、エンタルピー緩和における履歴の効果について統一的な見解を得ることを試みた。

アニール実験の結果のまとめより、エンタルピー緩和における比熱の極大のアニール条件依存性は物質によらず、極大の数に応じた依存性を示すことがわかった。計算結果を比熱の極大の数に応じて場合分けし、それぞれの計算法で、再現できるかできないかをまとめ、比熱の極大の数と非平衡性とは無関係であることを示した。PMMA(PVC) では比熱の極大が 2 つ現れるのに対して、なぜ、ポリスチレンでは比熱の極大は 1 つしか現れないのかについて考察し、PMMA(PVC) もポリスチレンも本来は比熱の極大が 2 つ現れ得るが、PMMA(PVC) はアニール以外の寄与とアニールの寄与が分かれて発現するために極大が 2 つ現れ、ポリスチレンは 2 つの寄与がオーバーラップするために極大が 1 つしか現れないということを示した。この物質による差を生じさせているのが緩和時間分布の違いであることを示し、緩和時間の分布の広いものほど極大を 2 つ観測できる条件の範囲が広いということを示した。

まとめ

本研究では、実験結果と、物理的意味が明瞭なパラメータのみを用いた現象論モデルによる計算結果の比較をもとに、非晶性高分子のエンタルピー緩和における履歴の効果とその機構について明らかにしようと試みた。本研究の結果を以下のようにまとめる。

ポリスチレン、PMMA、PVC について、温度変調測定を行い、緩和時間と比熱の温度依存性、緩和パラメータを求めた。それぞれのポリマーに対して、種々の温度履歴を与えた試料の DSC 測定を行い、平衡とのエントロピーの差 δS (ポリスチレンのみ)、比熱の極大値 $C_{p\max}$ 、極大温度 T_{\max} の熱履歴 (冷却速度 (ポリスチレンのみ)、アニール条件) 依存性を調べた。現象論モデルをエンタルピー緩和に応用し、温度変調実験より得られたパラメータを

用いて、(i) 平衡の緩和時間のみを考慮した計算 (計算 1)、(ii) 非平衡性を考慮した計算 (計算 2)、(iii) 非平衡性に加えて自由エネルギーランドスケープ理論に基づく余剰比熱の寄与を考慮した計算 (計算 3) の 3 種類の計算をそれぞれのポリマーに対して行った。実験結果と計算結果の比較より、以下のことがわかった。ポリスチレンに対する考察より次のことを示した。“アニールが生み出す効果は 2 つある。ひとつはエントロピーの減衰で、もう一つはアニール中に緩和時間が長くなる効果である。前者はアニール初期に支配的な効果で T_{\max} を減少させ、後者はアニール後期に支配的な効果で T_{\max} を増加させる。” PMMA と PVC に対する考察より、次のことを示した。“比熱の極大が 2 つ現れるのは、アニール中の緩和時間の増加とは無関係で単純な緩和によって生じる。比熱の極大が 2 つ現れる条件は、 T_a が T_g に比べてじゅうぶん低く、かつ、アニール中の緩和量が適当な範囲の値を持つことであり、緩和時間の分布が広いほど、極大が 2 つ現れやすい。”

個々のポリマーに対する結果をまとめて比較した。実験結果のまとめと比較より、エンタルピー緩和における比熱の極大のアニール条件依存性は物質によらず、極大の数に応じた依存性を示すことがわかり、計算結果のまとめと比較より、比熱の極大の数と非平衡性とは無関係であることがわかった。エンタルピー緩和における比熱の極大の数を決定づける要因について考察し、緩和時間の分布の広い物質ほど極大を 2 つ観測できる条件の範囲が広いということを示した。

今後の課題としては、実験結果とのより定量的な一致のために、(1) より高精度で、広い周波数範囲での温度変調測定、(2) 緩和関数の関数形、とりわけ長時間領域における関数形の検討、(3) 余剰比熱の関数形の検討などが挙げられる。